

Ю.М.СМИРНОВ

доцент кафедры металлургии цветных металлов

К.И.МЕЛЬНИК

Металлургический факультет, группа МЦ-02

ВЗВЕШЕННОЕ КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ШТЕЙНОВ

Выполнен комплекс расчетов материального и теплового баланса главных химических процессов поэтапного образования меди при окислении сульфида меди в твердом и расплавленном состояниях. Расчетами доказана необходимость присутствия в шихте оптимального количества сульфидного железа, обеспечивающего тепловой баланс и образование меди в условиях взвешенного конвертирования.

Calculations have been made of the material and calorific balances of the main chemical processes in gradual formation of copper during copper sulphide oxidation in solid and molten conditions. Calculations have proved the necessity of an optimal quantity of sulphide iron to be present in the charge to secure the thermal balance and copper recovery in conditions of suspended converting.

Для медной технологии характерно отличное представление физико-химических основ последовательного продвижения к черновому металлу, при этом необходимо решать технические задачи, обеспечивающие их развитие. Так, известно, что при продувке воздухом расплава сульфида меди образуется металл, однако вдувание сухого сульфида меди даже техническим кислородом, даже в раскаленное пространство вертикального конвертера не приводит к образованию меди, а сопровождается весьма негативными явлениями.

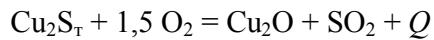
Представляется целесообразным разобраться в физико-химических явлениях, сопровождающих процессы окисления сульфида меди, плавления сульфида и оксида меди в условиях их взаимодействия. Для этого проведем анализ отдельных этапов окислительного плавления медных концентратов в вертикальном конвертере (практика комбината «Североникель») при отсутствии расплава Cu_2S и при наличии расплава Cu_2S на подине.

Отсутствие расплава Cu_2S . В качестве газа-носителя и окислителя используется технический кислород. При этом ожидается, что тепла окисления Cu_2S_t хватит не только для теплового баланса системы конвертер – процесс – среда, но и для расплавления не

менее 30 % вдуваемого концентрата и реализации эндотермического процесса:



Отсюда следует, что прихода тепла за счет реакции:



должно хватать на расплавление $\text{Cu}_2\text{S}_t \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}_{\text{j}}$; реакцию $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{j}} + 2\text{Cu}_2\text{O}_{\text{t},\text{j}} = = 6\text{Cu}_{\text{j}} + \text{SO}_2$; перегрев меди до 1200 °C; потери тепла с отходящими газами; потери тепла через стенки конвертера.

Приход тепла. Примем, что одноразовой загрузке подвергается 100 кг Cu_2S , однако окисляется только 2/3, т.е. 66,7 кг, для чего требуется кислорода

$\text{Cu}_2\text{S}_t + 1,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_t + \text{SO}_2$	(1)		
M 159	48	143	64
-ΔH, ккал/моль 19,6	-	40,76	70,96

$$\hat{I}_2 = \frac{66,7 \cdot 48}{159} = 20,14 \text{ кг}$$

или

$$\hat{I}_2 = \frac{20,14 \cdot 22,4}{32} = 14,1 \text{ Н.м}^3.$$

$$\text{Образуется } \hat{S} = \frac{66,7 \cdot 64}{159} = 28,85 \text{ кг}$$

$$\text{или } \hat{S} = \frac{26,85 \cdot 22,4}{64} = 9,40 \text{ н.м}^3.$$

Тепловая характеристика реакции

$$\Delta H_p = -40,76 - 70,96 + 19,6 = \\ = -92,12 \text{ ккал/моль}$$

или

$$Q_p = 385,09 \text{ кДж.}$$

Тепловой эффект обеспечивает приход тепла на 66,7 кг Cu₂S в 161,92 кДж.

1. Расход тепла на плавление 33,3 кг Cu₂S:

$$L_{\text{пл}} = 2,6 \text{ ккал/моль}, T_{\text{пл}} = 1403 \text{ К.}$$

• На нагрев от 30 до 1130 °C:

$$Q = mC\Delta t,$$

С при t от 623 до 1400 °C = 20,32 кал/моль·град;

$$Q = 33,3 \cdot (1130 - 30) 20,32 = \\ = 0,209 \cdot 20,32 \cdot 1100 = 4671,6 \text{ кал} = 19,574 \text{ кДж.}$$

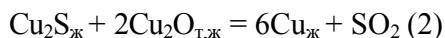
• На переход из твердого в жидкое состояние:

$$\Delta I_a^0 = \Delta I_e^0 - L_{\text{тв}},$$

т.е. $\Delta I_a^0 = 19,6 - 2,6 = 17 \text{ ккал/моль, или} 14,89 \text{ кДж.}$

Всего на плавление 33,3 кг Cu₂S, т.е. на фазовый переход Cu₂S_t → Cu₂S_ж при 1300 °C необходимо тепла 19,574 + 14,89 = = 34,464 кДж.

2. Расход тепла на реакцию:



-ΔH, ккал/моль 19,6 40,76 - 70,96

$Q = -70,96 + 19,6 + 2 \cdot 40,76 = 30,16 \text{ ккал/моль, или} 126,370 \text{ кДж.}$

В расчете на 33,3 кг Cu₂S, т.е. по 0,209 моль потребности тепла 126,37 · 0,209 = = 26,41 кДж. Потребность в тепле на плавле-

ние 33,1 кг Cu₂S и реакцию 34,464 + 26,41 = = 60,874 кДж.

Таким образом, тепла, выделяющегося при окислении Cu₂S, достаточно для нагрева и плавления 1/3 загрузки, кроме того, остается почти 100 кДж, которые распределяются между газовой фазой, пылью и потерями через кладку.

Процесс ожидаемого образования меди фактически вынужден протекать на фоне изменений состава концентрата, его фазового состояния, резко возрастающих температуры и объема газовой фазы. При этом на 1,5 моль O₂ образуется 1,5 моль SO₂ (при условии реализации реакции (1)). Окисление 66,7 кг Cu₂S требует 20,14 кг O₂ или 14,1 н.м³ при 30 °C. При этом образуется 26,85 кг SO₂ или 9,4 н.м³. В результате нагрева газов до 1200 °C и более их объем резко возрастает до $\frac{1473 \cdot 9,4}{273} = 50,72 \text{ н.м}^3$, в то время как объем 30 т вертикального конвертера равен 38 м³. Расчеты выполнены на 100 кг концентрата, в то время как ежеминутно в конвертер в режиме варки загружают 500 кг концентрата*, т.е. ежеминутно через объем 38 м³ должно пройти 50,72 · 5 = 253,6 м³ газа с $t = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (и это без учета пыли!). Газовая фаза, безусловно, поднимает микронные частицы и окисленные, и сульфидные, и твердые, и расплавленные, что не позволяет формироваться ни расплаву сульфида, ни развитию процесса образования меди (2).

Наличие расплава Cu₂S. В принципе неважно, сколько тонн расплава будет находиться на подине конвертера, лишь бы эффективно использовался объем конвертера и хватало закиси меди для проведения реакционного образования меди. Но обычно вес загрузки расплава составляет 10-20 т, на которые в соответствии со стехиометрией реакции образования меди (2) должно быть загружено 20-40 т закиси меди**. В этом случае с процесса окисления концентрата

* Мечев В.В. Автогенные процессы в цветной металлургии / В.В.Мечев, В.П.Быстров. М.: Металлургия, 1991. 413 с.

** Там же.

(1) снимается задача формирования расплава Cu_2S . Тем самым и тепловой баланс лучше подготовлен к реализации эндотермической реакции: $\text{Cu}_2\text{S}_{\text{ж}} + 2\text{Cu}_2\text{O}_{\text{т,ж}} = 6\text{Cu}_{\text{ж}} + \text{SO}_2$. Загрузка сухого концентрата осуществляется всем количеством кислорода, обеспечивающим полное окисление загружаемого сухого сульфида меди, что создает условия для определенного перегрева образующейся закиси меди, возможно с расплавлением ее, и, безусловно, большей реакционной способностью, чем в первом варианте.

Отмеченные обстоятельства являются гарантами образования меди, необходимы лишь условия, при которых ликвация меди открывала бы поверхность расплава Cu_2S для контакта с подлетающей закисью меди. Разница плотностей меди (8,9) и сульфида (5,4) это обеспечивает, не следует лишь торопиться. На практике обычно при расходе концентрата 0,5 т/мин требуется кислорода 60-80 м³/мин.

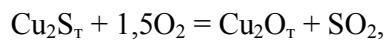
Как промежуточные выводы можно отметить, что на процесс формирования меди из сульфида и закиси влияют не только температура, состав газовой фазы, но и массообмен и гидродинамические явления, сопровождающие окисление сульфида меди.

Оценка главного условия «взвешенного конвертирования». Процесс формирования расплава должен опережать процесс окисления части Cu_2S до Cu_2O , так как сама по себе закись меди в данном процессе никому не нужна. Как этого добиться? Очевидно, с помощью сульфида железа, который оставляют в богатом штейне*. Вопрос в том, сколько оставлять и как проводить реальный процесс варки меди? Какими критериями обусловлено количество оставляемого FeS в недодутом штейне?

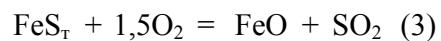
Не задаваясь конкретным содержанием FeS , проанализируем вероятный механизм окисления богатого штейна при ограниченном содержании FeS и сопутствующие ему физические явления в условиях взвешенной плавки. Процесс должен управляться кисло-

родом дутья, которое определяет, во-первых, тепловой баланс и, во-вторых, материально-качественный баланс. Следует признать, что избытка кислорода не должно быть по ряду причин. Очевидно при этом и то, что часть сульфида меди (1/3) должна не окисляться, а расплываться. Поэтому предельное (теоретическое) количество кислорода должно обеспечивать только окисление FeS и $2/3 \text{ Cu}_2\text{S}$.

В реальных процессах именно так все и происходит: окисляется FeS , его концентрация, термодинамическое преимущество – защитные свойства исчезают, и параллельно, по нарастающей, происходит окисление Cu_2S . При этом тепловой баланс обеспечивается двумя экзотермическими реакциями:



тепловой эффект которой рассчитан заранее, и окисления сульфида железа, тепловой эффект которой



M	87,85	48	71,85	64
$-\Delta H$, ккал/моль	24,0	–	63,3	70,96.

В расчете на 1 кг FeS (1 % к 100 кг Cu_2S) тепла выделяется 5,22 кДж.

Будем исходить из того, что недодутый штейн содержит 100 кг Cu_2S и некоторое количество сульфидного железа, присутствие которого обеспечивает процесс избытком тепла. При этом снижается окислительный потенциал газовой фазы, что не допускает переокисления сульфида меди, способствуя расплавлению его определенной части.

Ранее определено, что на расплавление 33,3 кг Cu_2S необходимо 34,464 кДж.

Окисление 1 кг FeS по реакции (3) сопровождается выделением 5,22 кДж, следовательно, плавление 33,3 кг Cu_2S может быть теоретически обеспечено теплотой окисления: $\frac{34,464}{5,22} = 6,6$ кг сульфидного железа.

Целевое сохранение в недодутом штейне 6,6 % FeS на повторную плавку – конвертирование во взвешенном состоянии ставит перед исполнителями вопрос о флюсах для оптимизации состава шлака. Теоретическая оценка, в

* Hanniala P. Технология взвешенной плавки, разработанная концерном Outokumpu, как ответ на новые требования к выплавке меди / P.Hanniala P., J.Koja // Цветные металлы, 1996. № 10. С.22.

первую очередь, должна быть направлена на использование кварцевого флюса.

Окисление 6,6 кг FeS приведет к образованию $\frac{6,6 \cdot 71,85}{87,85} = 5,4$ кг FeO, для шлакования

которого требуется $\frac{60 \cdot 5,4}{2 \cdot 71,85} = 2,26$ кг SiO₂.

Таким образом, теоретический выход шлака составит $5,4 + 2,26 \approx 7,7$ кг. При плотности шлака 3,5 т/м³ его объем равен $\frac{7,7}{3,5} = 2,2$ дм³,

т.е. 2,2 л шлака на 100 кг сульфида меди, трансформирующегося в ходе процесса в 80 кг меди. Можно предположить, что расчетанный объем шлака не будет мешать

закончить процесс автогенной варки меди из недодутого медного штейна в режиме взвешенного конвертирования.

Таким образом, проведенный анализ основных условий автогенной варки меди из богатых штейнов, содержащих около 7 % сульфидного железа, свидетельствует о высокой вероятности получения меди в печах ПВП, минуя горизонтальные конвертеры и обеспечивая благоприятные условия реализации непрерывного технологического процесса с максимальной возможной утилизацией газовой фазы.